

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019171

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-427059
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年12月24日

出願番号 Application Number: 特願2003-427059

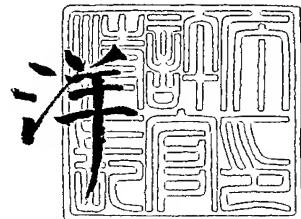
[ST. 10/C]: [JP2003-427059]

出願人 Applicant(s): 原子燃料工業株式会社

2005年 2月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 G030707
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01B 21/48
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県那珂郡東海村村松 1220-496
 【氏名】 高橋 昌史
【特許出願人】
 【識別番号】 000165697
 【氏名又は名称】 原子燃料工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100087594
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 福村 直樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012069
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9807699

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

硝酸(A)とウラン(B)とのモル比(A/B)が、2.1～2.6となるように、前記硝酸と酸化ウランとを反応させることを特徴とする硝酸ウラニル溶液の調製方法。

【請求項2】

前記硝酸と酸化ウランとを、90～140℃で反応させる前記請求項1に記載の硝酸ウラニル溶液の調製方法。

【請求項3】

前記硝酸と酸化ウランとの反応時に発生するNO_xガスを化学的に処理する工程を有する前記請求項1または2に記載の硝酸ウラニル溶液の調製方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】硝酸ウラニル溶液の調製方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、硝酸ウラニル溶液の調製方法に関し、さらに詳しくは、硝酸ウラニル溶液の原料である酸化ウランの残渣が発生することのない硝酸ウラニル溶液の調製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

非特許文献1～5によると、高温ガス炉用燃料は、一般的に以下のようない工程を経て製造される。まず、酸化ウランの粉末を硝酸に溶かし硝酸ウラニル原液とする。次に、この硝酸ウラニル原液に純水および増粘剤等を添加し、攪拌して滴下原液とする。調製された滴下原液は、所定の温度に冷却され、粘度を調製後、細径の滴下ノズルを用いてアンモニア水溶液に滴下される。

【0003】

このアンモニア水溶液に滴下された液滴は、アンモニア水溶液表面に達するまでの間に、アンモニアガスを吹きかけられる。このアンモニアガスによって、液滴表面がゲル化され、これにより、アンモニア水溶液表面到達時における変形が防止される。アンモニア水溶液中における硝酸ウラニルは、アンモニアと十分に反応し、重ウラン酸アンモニウム粒子（以下、「ADU粒子」と略する場合がある。）となる。

【0004】

この重ウラン酸アンモニウム粒子は、乾燥された後、大気中で焙焼され、三酸化ウラン粒子となる。さらに、三酸化ウラン粒子は、還元および焼結されることにより、高密度のセラミック状の二酸化ウラン粒子となる。この二酸化ウラン粒子をふるい分け、すなわち分級して、所定の粒子径を有する燃料核微粒子を得る。

【0005】

この燃料核微粒子を流動床に装荷し、被覆層を形成するためのガスを熱分解して、燃料核微粒子表面に被覆層を形成する。被覆層の第一層の低密度熱分解炭素の場合は、約1400℃でアセチレンを熱分解する。また、被覆層の第二層、第四層の高密度熱分解炭素の場合は、約1400℃でプロピレンを熱分解する。さらに、被覆層の第三層のSiCの場合は、約1600℃でメチルトリクロロシランを熱分解する。

【0006】

被覆層が形成された後、高温ガス炉用燃料は、一般的な燃料コンパクトとして成型される。この燃料コンパクトは、高温ガス炉用燃料を黒鉛粉末、粘結剤等からなる黒鉛マトリックス材とともに、中空円筒形等にプレス成型またはモールド成型したのち、焼成して得られる（非特許文献1参照）。

【0007】

【非特許文献1】S. Kato "Fabrication of HTTR First Loading fuel", IAEA-TECDOC-1210, 187 (2001)

【非特許文献2】N. Kitamura "Present status of initial core fuel fabrication for the HTTR" IAEA-TECDOC-988, 373 (1997)

【非特許文献3】林君夫、"高温工学試験研究炉の設計方針、製作性及び総合的健全性評価" JAERI-M 89-162 (1989)

【非特許文献4】湊和生、"高温ガス炉燃料製造の高度技術の開発" JAERI-Research 98-070 (1998)

【非特許文献5】長谷川正義、三島良績 監修「原子炉材料ハンドブック」初版 2 21-247頁、日刊工業新聞社

【0008】

ところで、硝酸ウラニルは、硝酸と酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランとを以下のように反応させて調製されていた。

【0009】

【化1】



【0010】

この反応式によると、ウラン1モルに対して2.66モル以上の硝酸を使用すると未反応の酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランを生じさせることなく硝酸ウラニルを調製することができると、化学量論的に考えることができた。ところが、硝酸を過剰に使用すると、反応終了後に得られる廃液を中和するために用いる中和剤を多量に使用する必要があった。したがって、従来の方法では、費用がかかり、しかも、廃液中の窒素濃度が高くなるを得ず、環境負荷を増大させていた。といって、ウラン1モルに対して硝酸の使用量を2.66モルよりも少なくすると、化学量論的見地からすると、未反応の酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランが残存してしまい、この未反応の酸化ウラン、例えば、未反応の八酸化三ウランが硝酸ウラニル原液中に含まれてしまつて重ウラン酸アンモニウム粒子を設計通りに製造することができず、また、真球度の高い重ウラン酸アンモニウム粒子を製造することができないと予想された。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、前記問題を解消するために、鋭意検討した結果、ウランに対する硝酸の使用量を少なくした反応条件で、硝酸と酸化ウランとを反応させると、前記予想に反して、品質の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を製造することのできる硝酸ウラニル含有滴下原液を安価に製造することができ、かつ、環境への負荷を軽減することができる硝酸ウラニル溶液の調製方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記課題を解決するための本発明の手段は、

(1) 硝酸(A)とウラン(B)とのモル比(A/B)が、2.1～2.6となるように、前記硝酸と酸化ウランとを反応させることを特徴とする硝酸ウラニル溶液の調製方法であり、

(2) 前記硝酸と酸化ウランとを、90～140℃で反応させる(1)に記載の硝酸ウラニル溶液の調製方法であり、

(3) 前記硝酸と酸化ウランとの反応時に発生するNO_xガスを化学的に処理する工程を有する(1)または(2)に記載の硝酸ウラニル溶液の調製方法である。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、モル比(硝酸/ウラン)を2.1～2.6にすることにより、酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランを硝酸に溶解する際に溶解残渣を生じることがなく、また、硝酸への八酸化三ウランの溶解性が良好になり、しかも、硝酸の使用量を少なくすることができます。したがって、反応後における廃液および前記廃液を中和する中和剤の量を少なくすることができるので、従来の方法よりも安価に硝酸ウラニル溶液を調製することができる。

【0014】

また、硝酸の使用量の減少に伴って、廃液中の窒素量も減らすことができ、しかも、アンモニア水溶液と硝酸との反応で生成する硝酸アンモニウムの量を減らすことができる。したがって、重ウラン酸アンモニウム粒子表面に付着する硝酸アンモニウムの量を減らすことができる。したがって、重ウラン酸アンモニウム粒子表面に付着した硝酸アンモニウムを洗浄するために用いられる温水の使用量を減らすことができる。したがって、廃液中の窒素お

および温廃水が環境に与える負荷を低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明における硝酸ウラニル溶液の調製方法においては、硝酸（A）とウラン（B）とのモル比（A/B）、すなわち、硝酸のモル数を酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランにおけるウランのモル数で除した値が重要である。

【0016】

前記硝酸ウラニル溶液は、硝酸と酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランとを反応させることにより、前述したように以下の反応式に従って得られる。

【0017】

【化2】

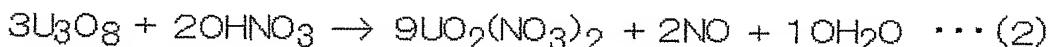


【0018】

また、硝酸と酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランとが、以下の反応式に従って反応するとも考えられる。

【0019】

【化3】



【0020】

したがって、本発明における硝酸ウラニル溶液の調製方法において、前記モル比は、2.1～2.6であるのが好ましく、特に、2.3～2.5であるのが好ましい。

【0021】

前記モル比が、2.1よりも小さないと、酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランが完全に溶解せず、残渣が発生することがある。一方、前記モル比が、2.6よりも大きいと、硝酸の使用量および反応後の廃液処理のための中和剤の使用量が多くなり、硝酸ウラニル溶液の製造コストがかかることがある。さらに、廃液中の硝酸由来の窒素量が増え、環境に負荷を与えてしまうことがある。

【0022】

本発明においては、通常、50質量%以上、好ましくは、60質量%以上の硝酸が用いられる。

【0023】

前記酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランの形態としては、顆粒状または粉末状等のいずれであってもよいが、硝酸に、素早く、しかも完全に溶解しやすい粉末状であるのが好ましい。

【0024】

反応時間としては、少なくとも1時間であるのが好ましく、特に、1～1.5時間であるのが好ましい。

【0025】

前記反応時間が、1時間よりも短いと、酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランが、完全に溶解せず、残渣が発生することがある。

【0026】

本発明における硝酸ウラニル溶液の調製方法の好適な態様は、前記硝酸と前記酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランとを、90～140℃で反応させることである。特に、95～130℃であるのが好ましい。

【0027】

前記温度が90℃よりも低いと、過剰分の硝酸が揮発せずに、得られた硝酸ウラニル溶液中に、酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランが不純物として含まれることがある。一方、前記温度が140℃よりも高いと、生成した硝酸ウラニルが、揮発してしまうことがある。

る。

【0028】

本発明においては、酸化ウランとして、八酸化三ウランを用いるのが好適であるが、前記八酸化三ウランの他にも、例えば、二酸化ウランおよび三酸化ウラン等を用いることができる。

【0029】

さらに、本発明における好適な態様は、NO_xガスを化学的に処理する工程を有することである。

【0030】

前記工程におけるNO_xガスの処理法としては、NO_xガスをアルカリに吸収させる湿式法またはNO_xガスを触媒を用いて還元する乾式法等を挙げることができる。

【0031】

前記アルカリとしては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、アンモニア等を挙げることができ、前記触媒としては、三元触媒等を挙げができる。

【0032】

本発明における硝酸ウラニル溶液を調製する製造装置の一例を図1に示す。

【0033】

図1において、Aは硝酸ウラニル溶液製造装置、1は反応容器、2は硝酸貯留槽、3は酸化ウラン投入ホッパー、4は加熱装置、5はNO_xガス処理装置および6は攪拌装置を示す。

【0034】

前記反応容器1は、酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランと硝酸とを反応させて硝酸ウラニル溶液を生成させる容器である。

【0035】

前記反応容器1としては、特に制限はなく、耐腐食性、耐熱性、耐圧性、密閉性を有する容器が好ましい。

【0036】

前記反応容器1の材料としては、例えば、アルミニウム合金、マグネシウム合金、チタン合金、ステンレス鋼等を挙げることができる。

【0037】

また、前記反応容器の大きさ及び形状については、特に制限はないが、臨界安全管理を形状制限で行う場合は、形状制限寸法を用いることができる。

【0038】

前記硝酸貯留槽2は、硝酸を貯留する槽であり、配管およびポンプP2を介して反応容器1に接続される。

【0039】

前記硝酸貯留槽2の材質、大きさ及び形状については、特に制限はない。

【0040】

前記硝酸貯留槽2内に貯留された硝酸は、前記ポンプP2により反応容器1内に送液される。送液は、連続的であっても断続的であってもよい。

【0041】

このときの硝酸の流量は、650cm³/min以下であるのが好ましい。

【0042】

前記流量が前記範囲外であると、硝酸と酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランとを反応させたとき、急激に温度が上昇することがあり、危険である。

【0043】

前記酸化ウラン投入ホッパー3は、酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランを貯留しており、供給器(図示せず。)を介して反応容器1に接続される。

【0044】

前記酸化ウラン投入ホッパー3の材質、大きさ及び形状については、特に制限はない。

【0045】

前記酸化ウラン投入ホッパー3内に蓄えられた酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランは、前記供給器により反応容器1内に投入される。

【0046】

前記供給器としては、公知の供給器であればいずれの供給器であってもよく、例えば、ロータリーフィーダーまたはテーブルフィーダーを挙げることができる。

【0047】

前記加熱装置4は、硝酸ウラニル溶液を加熱する装置である。

【0048】

硝酸ウラニル溶液を好適な温度に加熱することができる限り、公知の加熱装置を用いることができ、電気、熱水、マイクロ波照射等による加熱手段を有する加熱装置を挙げることができる。

【0049】

前記NO_xガス処理装置5は、反応の副生成物であるNO_xガスを無害化処理する装置であり、配管およびポンプP1を介して前記反応容器1に接続される。

【0050】

前記NO_xガス処理装置5の大きさ及び形状としては、前記NO_xガス濃度を処理した後の排出ガス濃度が、環境基準値を下回る限りにおいて、特に制限はない。

【0051】

前記攪拌装置6としては、特に制限はなく、例えば、低速回転型攪拌機または中速回転型攪拌機等を挙げができる。

【0052】

前記攪拌装置6に備えられた攪拌翼の回転数は、100～300 rpmであるのが好ましく、その回転は、連続的であっても、断続的であってもよい。

【0053】

前記硝酸ウラニル溶液製造装置Aを用いると、例えば、以下のようにして、硝酸ウラニル溶液を製造することができる。

【0054】

まず、酸化ウラン投入ホッパー3から所定量の酸化ウラン、例えば、八酸化三ウラン粉末が、反応容器1に投入される。

【0055】

次いで、NO_xガス処理装置5を作動させた後、硝酸貯留槽2から所定量の硝酸を送液する。

【0056】

その後、攪拌装置6および加熱装置4を作動させる。

【0057】

反応容器1内の混合物の温度を一定に保ち、所定時間、反応させる。

【0058】

反応後の溶液を前記反応容器1内から、公知の排出手段を用いて取り出すことにより、硝酸ウラニル溶液を得ることができる。

【0059】

本発明で得られた硝酸ウラニル溶液は、例えば、次のようにして用いることができる。

【0060】

すなわち、前記硝酸ウラニル溶液にポリビニルアルコール樹脂、アルカリ条件下で凝固する性質を有する樹脂、ポリエチレングリコールまたはメトローズ等の増粘剤を添加し、高温炉ガス燃料核の前駆体である重ウラン酸アンモニウムを製造する際に用いられる滴下原液を得ることができる。

【実施例】

【0061】

(実施例1)

NO_x ガス処理装置および加熱装置を備えたステンレス製タンク（縦0.3m×横0.3m×高さ0.5m）に、八酸化三ウラン粉末5.1kgを入れ、このタンクに、モル比（硝酸／ウラン）が2.3になるように、硝酸3.3Lを少しづつ添加した。硝酸添加後、加熱装置を作動させ、タンク内の液温を100℃に保持し、八酸化三ウランと硝酸とを反応させた。

【0062】

反応開始から90分後、八酸化三ウラン粉末は、完全に溶解しており、タンク内の溶液中に残渣は確認されなかった。

【0063】

(比較例1)

実施例1と同様のタンクに、八酸化三ウラン粉末5.1kgを入れ、このタンクに、モル比（硝酸／ウラン）が2.05になるように、硝酸2.9Lを少しづつ添加した。硝酸添加後、加熱装置を作動させ、タンク内の液温を100℃に保持し、八酸化三ウランと硝酸とを反応させた。

【0064】

反応開始から90分後、八酸化三ウラン粉末は、完全に溶解しておらず、15gの残渣が確認された。

【産業上の利用可能性】

【0065】

硝酸ウラニルは、窯業、ガラス工業または写真工業等の多様な工業分野で、製造原料として使用されている。したがって、前記工業分野において、硝酸ウラニルを得る方法として本発明に係る調製方法を適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0066】

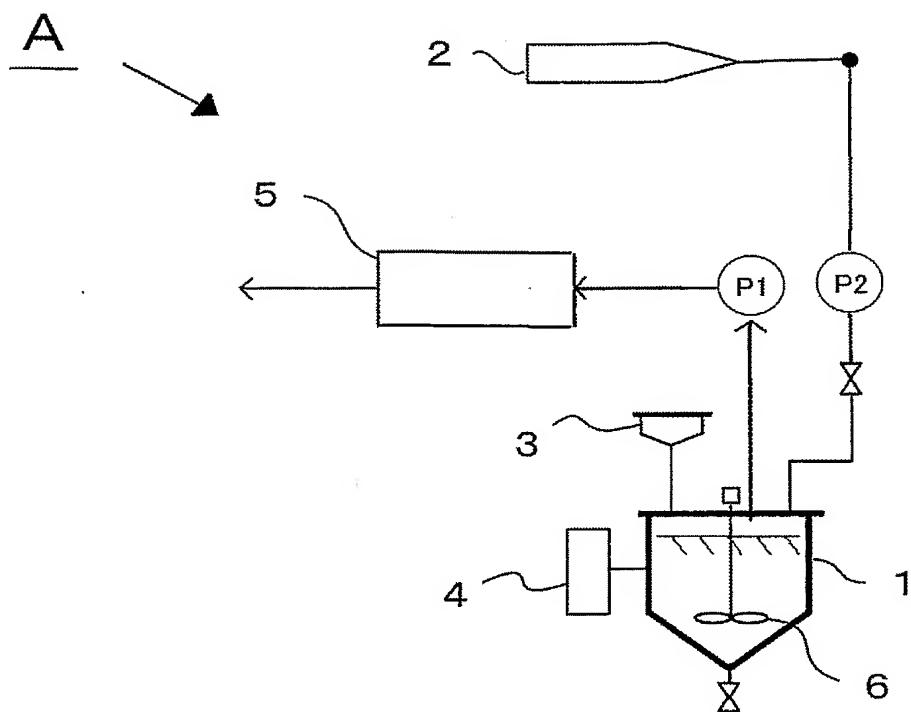
【図1】図1は、本発明を実施するための装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

【0067】

- 1 反応容器
- 2 硝酸貯留槽
- 3 酸化ウラン投入ホッパー
- 4 加熱装置
- 5 NO_x ガス処理装置
- 6攪拌装置
- A 硝酸ウラニル溶液製造装置
- P1 ガス吸引ポンプ
- P2 送液ポンプ

【書類名】図面
【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】本発明は、硝酸と八酸化三ウランとを、好適な反応条件で反応させることにより、安価に製造することができ、かつ、環境への負荷を軽減することができる硝酸ウラニル溶液の調整方法を提供することを目的とする。

【解決手段】前記課題を解決するための本発明の手段は、

(1) 硝酸(A)とウラン(B)とのモル比(A/B)が、2.1～2.6となるように、前記硝酸と八酸化三ウランとを反応させることを特徴とする硝酸ウラニル溶液の調製方法であり、

(2) 前記硝酸と八酸化三ウランとを、90～140℃で反応させる(1)に記載の硝酸ウラニル溶液の調製方法であり、

(3) 前記硝酸と八酸化三ウランとの反応時に発生するNO_xガスを化学的に処理する工程を備える(1)または(2)に記載の硝酸ウラニル溶液の調製方法である。

【選択図】図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-427059
受付番号	50302119290
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年12月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年12月24日

特願2003-427059

出願人履歴情報

識別番号 [000165697]

1. 変更年月日 2001年 8月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区三田三丁目14番10号
氏 名 原子燃料工業株式会社